

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-278091

⑮ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)12月2日

B 41 M 5/26
G 11 B 7/24X-7447-2H
A-8421-5D

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 光記録媒体

⑰ 特 願 昭61-121276

⑱ 出 願 昭61(1986)5月28日

⑲ 発 明 者 廣 田 草 人 大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
 ⑲ 発 明 者 大 林 元 太 郎 大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
 ⑲ 出 願 人 東 レ 株 式 会 社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番地

明 細 書

1. 発明の名称

光記録媒体

2. 特許請求の範囲

(i) 基板上に形成された記録層に光を照射することによって、記録層に熱的な変形、開口、もしくは、凹部を形成し情報を記録する光記録媒体において、前記記録層の組成が、式

$(Te_{1-x}Zn_x)_{(1-y-z)}MySb_z$ で表わされることを特徴とする光記録媒体。

ただし、式におけるX、Y、Zは、それぞれ

1原子% < X < 10原子%

0原子% ≤ Y < 10原子%

5原子% < Z < 40原子%

であり、式中のMは、Ga、Alのうちから選んだ少なくとも1種を表わす。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、光によって、情報の記録を行なう光ディスク、レーザCOMなどの光記録媒体に関する。

る。

(従来の技術)

従来の光記録媒体としては、ガラス、プラスチックなどの透明基板上にBi、Sb、Te、Al、Ga、In、Zn、Cd、Ge、Sn、Pb、Teなどを成分とする低融点、低熱伝導の金属薄膜を形成し記録層としたものがある。(特開昭52-130304号公報)。これらの光記録媒体では、比較的酸化し易いTeやBiを用いるため、Seを同時蒸着、あるいはSeを含有するターゲットを用いてスパッタする方法で記録層に添加し耐酸化性を向上させることが行なわれている(特公昭59-35356号公報)。

また、Te記録層に隣接してCr、Ti、V、Moの不働体皮膜層、あるいはSb、Si、Ge、Sn、Al、Cu、Agなどの保護層を設けてTeの酸化を防止した光情報記録媒体(特開昭60-133553号公報および特開昭58-224446号公報)がある。

(発明が解決しようとする問題点)

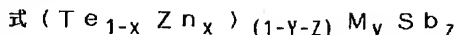
しかしながらかかる従来技術による場合、次のような問題があった。例えば、特公昭52-130304号公報で開示されている $Bi_{50}Sn_{25}Pb_{25}$ 、 $Sb_{40}Zn_{55}Ga_5$ 、 $Sb_{40}Zn_{55}Al_5$ などの組成比の記録膜では、耐酸化性が低く実用的な寿命を得ることができない、実用的な記録特性を得ることが出来ないなどの問題があった。

またSeを含有するTe系合金の場合には、記録層を形成する場合、真空蒸着法やスパッタ法により、前記の記録層を形成することは、Seが、昇華性のため、組成のコントロールが難しく量産性に問題があった。さらに、安定した記録特性を得るためには、60℃で24時間程度のアニーリングを必要とするため量産性に乏しい問題があった。

また、Cr、Ti、V、Moなどの不動態皮膜層を記録層に隣接して設けた場合には、ピット形状の悪化、記録感度の低下など、記録特性上の問題があった。さらに、前記の不動態層もしくは、Sbなどの保護層を設けた場合には多層膜のため媒体の膜形成工程が複雑となり、量産性にも問題

- 3 -

用いる。前記の記録層の合金中の元素組成は、次式で表わされる。



ここで、Xは、TeとZnで構成される合金中のZnの原子%を示している。本発明では、Xは、 $1\text{原子}\% < X < 10\text{原子}\%$ として用いられる。Znは、前記の組成範囲でSbと共に記録層の合金中に含有することにより著しく耐酸化性を向上させることができると共に、記録層の記録感度をも向上させる効果がある。更に、記録層形成後に記録層をより安定化させる為にアニーリングを行なう場合においてその時間を数時間程度以下に短縮する効果を持つ。Xが1原子%以下では、記録層の耐酸化性の向上に対する有意の効果が見られず、10原子%以上では、記録時のピット形状が著しく悪化し、高密度記録が困難になる。

Yは、記録層の全合金組成に対するAl、Gaから選んだ少なくとも1種の金属の原子%を示している。本発明ではYは、 $0\text{原子}\% \leq Y < 10\text{原子}\%$ として用いられる。Al、及びGaは、前記

- 5 -

があった。

本発明は、かかる問題点を改善し、量産性に優れ、長寿命で、高感度の光記録媒体を提供することを目的とする。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、基板上に形成された記録層に光を照射することによって、記録層に熱的な変形、開口、もしくは、凹部を形成し情報を記録する光記録媒体において、前記記録層の組成が、式

$(Te_{1-x} Zn_x)_{(1-y-z)} My Sb_z$ で表わされる光記録媒体を特徴とするものである。

ただし、式におけるX、Y、Zは、それぞれ

$1\text{原子}\% < X < 10\text{原子}\%$

$0\text{原子}\% \leq Y < 10\text{原子}\%$

$5\text{原子}\% < Z < 40\text{原子}\%$

であり、式中のMは、Ga、Alのうちから選んだ少なくとも1種を表わす。

本発明の光記録媒体の記録層としては、TeとZnの合金に、Al、Gaから選ばれる少なくとも1種とSbを成分元素として加えた合金薄膜を

- 4 -

の組成範囲で、Sb、Znと共に記録層の合金に含有されることにより、記録層の耐酸化性を向上させると共に、記録層の酸化などの経時的劣化にともなう結晶粒の粗大化を防ぐなど記録層を安定化する効果が著しい。本発明の記録層にAl、Gaを含有して用いる場合、これらの元素の1種類を用いても良いし、AlとGaを併せて用いてもよいことは、当然である。このとき、AlとGaの相対的原子組成は、両元素の原子%の合計が、前記のYの値の範囲であれば任意に選んで良い。Yが10原子%以上では、記録層形成後、記録層の物性を安定化する為に、長時間のアニーリングを必要とする困難が生じる。さらに、多くのAl、Gaを含有する場合には、ピット形状が悪化する。また、Yが0原子%の場合でも、比較的良好な記録特性と記録層の安定性を得ることが出来る。

Zは、記録層の全合金組成に対するSbの原子%を示している。本発明ではZは、 $5\text{原子}\% < Z < 40\text{原子}\%$ として用いられる。Sbは、前記の組成範囲で、記録層の耐酸化性を向上させる効果

- 6 -

を持ち、特に前記のZn、Alと共に記録層の合金に含有することにより耐酸化性を向上させる効果が、著しい。Zが40原子%以上では、記録感度が数十%程度悪化すると共に、ピット形状が、悪化する傾向が見られる。また、Zが5原子%以下では、記録層の耐酸化性を改善する有意の効果が見られないと共に、ピット形状も悪化する。

記録再生時により良好なキャリア対ノイズ比を得ることのできる好ましい組成は、およそXが3～7原子%、Yが0～5原子%、Zが11～30原子%の範囲である。前記の組成において、本発明の記録層に、Al、Gaを含有する場合には、これらから選ばれる1種類の元素を用いても良いし、AlとGaを併せて用いても良いことは当然である。このときのAlとGaの組成比は、AlとGaの原子%の合計で前記のYの値の範囲であれば特に限定するものではなく、任意の組成で良好な記録特性と記録層の安定性を得ることが出来る。

前記の記録層の合金組成の範囲内で、特に耐酸

- 7 -

Å以上1000Å以下とすることが好ましく、さらに良好な記録再生信号のキャリア対ノイズ比を得るには、200Å～600Åとすることが好ましい。

本発明における基板としては、プラスチック、ガラスなど従来の記録媒体と同様なものでよい。収束光により基板側から記録することによって、ごみの影響を避ける目的からは、基板として透明材料を用いることが好ましい。上記のような材料としては、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、エポキシ樹脂、ポリオレフィン樹脂、スチレン系樹脂などが挙げられる。好ましくは、複屈折が小さい事、形成が容易である事から、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、エポキシ樹脂である。基板の厚さは、特に限定するものではないが、10ミクロン以上、5ミリメートル以下が、実用的である。10ミクロン以下では基板側から収束光で記録する場合でもごみの影響を受けやすくなり、5ミリメートル以上では、収束光で記録する場合、対物レンズの

- 9 -

化性、安定性が著しく良好な記録層を得ることのできる好ましい組成は、およそXが3～7原子%、Yが0.1～5原子%、Zが15～30原子%の範囲である。前記の組成において、本発明の記録層に含有されるAl、Gaは、これらから選ばれる1種類の元素を用いても良いし、AlとGaを併せて用いても良い。特に、Alを用いる場合には、耐酸化性および安定性の向上効果が著しい。

また前記の記録層の特性を損わない範囲で、前記の記録層の合金の成分として、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ge、Si、Sr、Nb、Ta、Mo、Rh、Pd、Cu、Ag、Au、Bi、Sn、Pb、Mgなどの金属の1種以上を含有することができる。これらの金属の、合金の全成分に対する割合は、金属の種類にもよるが、およそ3.0原子%未満であることが記録感度や記録層の安定性が低下しないことから好ましい。

本発明の記録層の厚さとしては、100Å～10000Åとして用いることが出来る。特に光ディスクとして高い記録感度を得る為には、100

- 8 -

開口数を大きくする事が出来なくなりピットサイズが大きくなるため記録密度を上げることが困難になる。

基板は、フレキシブルなものであっても良いし、リジッドなものであってもよい。フレキシブルな基板は、テープ状、あるいは、シート状で用いることが出来る。リジッドな基板は、カード状、あるいは、円形ディスク状で用いることが出来る。

記録層は、公知のように基板の片面もしくは、両面に設ける事が出来る。さらに、記録層に隣接して保護層を設けても良い。また、必要に応じて、2枚の基板を用いてエアースاندイッチ構造、エアースインデント構造、密着張り合わせ構造などとする事も出来る。

本発明の光記録媒体の記録に用いる光としては、レーザ光やストロボ光の如き光であり、とりわけ、半導体レーザを用いることは、光源が小型でかつ、消費電力が小さく、変調が容易であることから好ましい。

光の照射によって記録層に形成される、熱的な

- 10 -

変形、開口、もしくは、凹部とは、光学的性質、例えば透過率、反射率、光散乱性などの点で、光の非照射領域と容易に検知しうる差異を有する程度の変形、開口、凹部であれば良いが、開口もしくは、凹部が、再生信号強度の点から好ましい。

本発明の光記録媒体の記録層を基板上に形成する方法としては、各種の真空中での薄膜形成法を用いることができる。具体的には、記録層の合金組成のターゲット、もしくは、記録層の合金組成中に含有される元素の単体もしくは合金からなる複合ターゲットを用いて、スパッタ法により形成する方法、記録層の合金、もしくはそれを構成する元素単体、及びそれ等の化合物を用いて真空蒸着もしくは、イオンプレーティングする方法などが、挙げられる。記録膜の欠陥が少なくできること、組成、膜厚の面内均一性が良いことなどから、スパッタ法が好ましい。スパッタの方式は、特に限定するものではなく、直流スパッタ法、高周波スパッタ法のいずれでもよく、さらにバイアスを印加しても良い。

- 11 -

かくして、製造された本発明の光記録媒体としては、光ディスク、光テープ、光カード、光フロッピーディスク、マイクロフィッシュ、レーザ・コム(COM)の媒体などが挙げられる。

以下、実施例に基づいて説明する。

(特性の評価方法ならびに効果の評価)

(1) 評価用試料

直径13cm、厚さ1.2mm、1.6 μ mのピッチのグループ付き、透明樹脂製ディスク基板に記録層を形成して光ディスクを作成し評価を行なった。記録層の形成は、直径6インチのTeとZnの合金ターゲット上にAl、GaとSbを記録層の組成に応じて配置した複合ターゲットを用いて、真空度 2×10^{-2} TorrでArガスをスパッタガスとして、プレーナーマグネトロン高周波スパッタリングにより行なった。スパッタの高周波電源は、周波数13.56MHzのものを用い、スパッタ時にターゲットに印加する電力は、入力で100Wとした。

(2) 記録特性の評価法

- 13 -

スパッタを用いるガスとしては、Ar、Neガスなどの低活性ガスを用いることが出来る。また、これらの低活性ガスを混合して用いても良い。更に、これらの低活性ガスに、形成される記録層の特性を損わない範囲で、窒素、酸素、二酸化炭素などのガスを混合して用いても良い。

スパッタ時の真空度は、特に限定するものではないが、通常 $1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-2}$ Torr程度の真空度で行なう。

スパッタ時のターゲットに印加する電力は、特に限定するものではないが、例えば、直径6インチの円形ターゲットに対して入力50W \sim 300W程度でスパッタされる。

本発明の記録層はSeなどの昇華性の高い成分を含有しないため、スパッタ時にターゲットの過熱によるSeなどの選択的な昇華等の異常現象がターゲット表面に起こりにくい。そのためスパッタ速度を上げることが可能であり、量産性に優れている。

(用途)

- 12 -

前記の光ディスクを線速度4.0m/秒、もしくは、線速度9.0m/秒のレーザ走査速度となるように回転し、スポット径2 μ mに収束した波長830nmの半導体レーザ光を1MHz \sim 3MHzのバルスで変調して、基板を通して記録層に照射し記録を行なった。しかる後、レーザの出力を膜面0.7mWとして記録信号を再生し、再生信号のキャリア対ノイズ比を測定した。

(3) 記録層の寿命の評価法

(1)の試料を60℃相対湿度90%の恒温恒湿層中に40日間おいて、その後、記録感度の低下、再生出力の低下、記録膜のピンホールの発生などを調べた。

実施例1

ポリカーボネート樹脂製ディスク基板上に(Te₉₄Zn₆)₈₄Al₁Sb₁₅の原子数組成比の膜厚400Åの記録層を形成した。その後、60℃で3時間アニールを行なった。この光ディスクを膜面4mW、2MHzに変調したレーザ光で線速度4.0m/秒の走査速度で記録した後、

- 14 -

再生し、キャリア対ノイズ比を測定したところ、45 dBであった。また、7.5 mW、3 MHzに変調したレーザ光で線速度9.0 m/秒の走査速度で記録したところ、再生信号のキャリア対ノイズ比は、50 dBであった。

此の光記録媒体を60℃、相対湿度90%の環境中に40日おいた後、前記の信号を再生したところ、キャリア対ノイズ比の劣化は、いずれも3 dB未満であった。また、再生信号の強度の低下は、殆ど見られなかった。また、記録層には、殆どピンホールの発生は、見られなかった。

実施例 2

ポリカーボネート樹脂製ディスク基板上に、 $(Te_{94}Zn_6)_{84}Ga_2Sb_{14}$ の原子数組成比の膜厚400Åの記録層を形成した。その後、60℃で3時間のアニールを行なった。その光ディスクを膜面4 mW、2 MHzに変調したレーザ光で線速度4.0 m/秒の走査速度で記録した後、再生し、キャリア対ノイズ比を測定したところ、45 dBであった。また、7.5 mW、3

- 15 -

此の光記録媒体を60℃、相対湿度90%の環境中に20日おいた後、前記の信号を再生したところ、キャリア対ノイズ比の劣化は、いずれも3 dB未満であった。また、再生信号の強度の低下は、殆ど見られなかった。また、記録層には、殆どピンホールの発生は、見られなかった。

実施例 4

実施例1のポリカーボネート樹脂製ディスク基板をアクリル樹脂基板とした他は、実施例1と同様の光ディスクを作成した。60℃で3時間アニールを行なった後、この光ディスクを膜面4 mW、2 MHzに変調したレーザ光で線速度4.0 m/秒の走査速度で記録した後、再生し、キャリア対ノイズ比を測定したところ、45 dBであった。また、7.0 mW、3 MHzに変調したレーザ光で線速度9.0 m/秒の走査速度で記録したところ、再生信号のキャリア対ノイズ比は、50 dBであった。

此の光記録媒体を60℃、相対湿度90%の環境中に40日おいた後、前記の信号を再生したと

- 17 -

MHzに変調したレーザ光で線速度9.0 m/秒の走査速度で記録したところ、再生信号のキャリア対ノイズ比は、48 dBであった。

此の光記録媒体を60℃、相対湿度90%の環境中に40日おいた後、前記の信号を再生したところ、キャリア対ノイズ比の劣化は、いずれも3 dB未満であった。また、再生信号の強度の低下は、殆ど見られなかった。また、記録層には、殆どピンホールの発生は、見られなかった。

実施例 3

ポリカーボネート樹脂製ディスク基板上に、 $(Te_{96}Zn_4)_{87.5}Sb_{12.5}$ 、 $(Te_{94}Zn_6)_{86}Sb_{14}$ 、 $(Te_{94}Zn_6)_{87}Sb_{13}$ の原子数組成比の膜厚400Åの記録層をそれぞれ形成した。その後、60℃で3時間アニールを行なった。これらの光ディスクを膜面4 mW、2 MHzに変調したレーザ光で線速度4.0 m/秒の走査速度で記録した後、再生し、キャリア対ノイズ比を測定したところ、それぞれ44 dB、45 dB、43 dBであった。

- 16 -

ころ、キャリア対ノイズ比の劣化は、いずれも3 dB未満であった。また、再生信号の強度の低下は、殆ど見られなかった。また、記録層には、殆どピンホールの発生は、見られなかった。

比較例 1

ポリカーボネート樹脂製ディスク基板上に、 $Te_{85}Sb_{15}$ の組成を持つ膜厚400Åの記録層を形成した。その後、60℃で3時間アニールを行なった。この光ディスクを膜面5 mW、2 MHzに変調したレーザ光で線速度4.0 m/秒の走査速度で記録した後、再生し、キャリア対ノイズ比を測定したところ、40 dBであった。また、7.5 mW、3 MHzに変調したレーザ光で線速度9.0 m/秒の走査速度で記録したところ、再生信号のキャリア対ノイズ比は、42 dBであった。

此の光記録媒体を60℃、相対湿度90%の環境中に20日おいたところ、記録層には、ピンホールの発生が、多数見られ、かつ全体に透明化が進んでいた。

- 18 -

比較例 2

ポリカーボネート樹脂製ディスク基板上に、
 $(Te_{94}Zn_6)_{97}Sb_3$ の組成を持つ膜厚
 400Å の記録層を形成した。その後60℃で3
 時間アニールを行なった。此の光記録媒体を60
 ℃、相対湿度90%の環境中に20日おいたとこ
 ろ、記録層には、ピンホールの発生が、多数見ら
 れ、かつ全体に透明化が進んでいた。

(発明の効果)

本発明は、上述のごとく光記録媒体の記録層を
 特定の組成で構成したので、次のごとき優れた効
 果を奏するものである。

- (1) Seなどの昇華性の高い成分を記録層に含
 有しないため、スパッタ法によって容易に、
 再現性よく、欠陥の少ない記録層を形成でき、
 量産性に優れた光記録媒体とできた。
- (2) 記録感度が高く、キャリア対ノイズ比に優
 れた長寿命の光記録媒体とすることができた。

特許出願人 東レ株式会社

PAT-NO: JP362278091A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 62278091 A
TITLE: OPTICAL RECORDING MEDIUM
PUBN-DATE: December 2, 1987

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
HIROTA, KUSAHITO	
OBAYASHI, GENTARO	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TORAY IND INC	N/A

APPL-NO: JP61121276
APPL-DATE: May 28, 1986

INT-CL (IPC): B41M005/26 , G11B007/24

US-CL-CURRENT: 428/412 , 428/458 , 428/913

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain an optical recording medium having excellent mass- producibility, a long useful life and a high sensitivity, by specifying the structure of a recording layer.

CONSTITUTION: An optical recording medium comprises a recording layer on a base member, and

information is recorded by irradiating the recording layer with light to cause a thermal deformation or formation of openings or recessed parts in the recording layer. In such an optical recording medium, the recording layer has a composition of the formula, wherein X, Y and Z are in the ranges of $1 \text{ atom}\% < X < 10 \text{ atom}\%$, $0 \text{ atom}\% \leq Y < 10 \text{ atom}\%$ and $5 \text{ atom}\% < Z < 40 \text{ atom}\%$, and M is at least one selected from Ga and Al. Zn used in the compositional range in an alloy in the recording layer together with Sb markedly enhances oxidation resistance, and also enhances recording sensitivity of the recording layer. Al and Ga enhance the oxidation resistance of the recording layer, and stabilize the layer by, for example, preventing coarsening of crystal grains due to deterioration with time, such as oxidation, of the layer. Sb enhances the oxidation resistance of the recording layer.

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio